

## PRODUCTION OF FLAME-RETARDANT FIBER

**Publication number:** JP2084532

**Publication date:** 1990-03-26

**Inventor:** TAKAGI JUN; SUMIYA TATSUAKI

**Applicant:** JAPAN EXLAN CO LTD

**Classification:**

**- International:** *D06M11/00; D06M11/155; D06M11/63; D06M101/00; D06M101/16; D06M101/18; D06M101/26; D06M101/28; D06M11/00; (IPC1-7): D06M11/155; D06M11/63; D06M101/28*

**- european:**

**Application number:** JP19880177885 19880715

**Priority number(s):** JP19880177885 19880715

**Report a data error here**

### Abstract of JP2084532

**PURPOSE:**To obtain the title fiber capable of enduring to processing of card hanging, etc., by introducing crosslinkage to an acrylic fiber, then introducing specific amounts of carboxyl group and amide group thereto by hydrolysis reaction and further forming crosslinking of a polyvalent metal ion. **CONSTITUTION:**Crosslinkage is introduced to an acrylic fiber consisting of acrylonitrile based polymer using hydrazine, hydroxylamine, etc., to control residual amount of nitrile group to 1.5-7mm mol/g. Then the fiber is immersed into a basic aqueous solution of alkali metal hydroxide, ammonia, etc., or aqueous solution of a mineral acid such as nitric acid or sulfuric acid and subjected to hydrolysis reaction by heat treatment to introduce 1.0-4.5mm mol/g carboxylic group and amide group of the residual amount. Further, crosslink of a polyvalent metal ion is formed by treating the fiber with an aqueous solution of zinc chloride, etc., to provide the aimed fiber.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-84532

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

D 06 M 11/155

11/63

// D 06 M 101:28

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 難燃性繊維の製造法

⑯ 特 願 昭63-177885

⑰ 出 願 昭63(1988)7月15日

⑱ 発 明 者 高 木 潤 岡山県岡山市金岡西町615番1号  
⑲ 発 明 者 住 谷 龍 明 岡山県岡山市金岡東町3丁目1番12号  
⑳ 出 願 人 日本エクスラン工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

(1)

1. 発明の名称

難燃性繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

1. アクリル系繊維に架橋結合を導入して残存ニトリル基量を1.5～7 mmol/gの範囲内に調整した後、加水分解反応により1.0～4.5 mmol/gのカルボキシル基と残部にアミド基を導入し、次いで多価金属イオン架橋を形成させることを特徴とする難燃性繊維の製造法。

2. アクリル系繊維をポンプ循環系を備えた容器内に充填し、架橋結合の導入、加水分解反応、及び多価金属イオン架橋の形成を逐次行なうことを特徴とする請求項1記載の難燃性繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、低部潤度で且つカードかけ等の加工に耐える実用性能を備えた高度難燃性繊維の

工業的製造法に関する。

(従来の技術と問題点)

従来より、難燃性繊維を得るため多くの方法が提案されており、その一方法としてリン化合物、ハロゲン化合物などの難燃剤を繊維表面に付着固定させる後加工法があるが、この方法では一般に耐久性、風合変化、難燃剤自体及び燃焼時の毒性など種々の欠点がある。

また、他の代表例としてハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等のハロゲン化単量体を共重合させた重合体を用いて繊維を形成させる方法もあるが、この方法で高度難燃性繊維を得るためにはハロゲン化単量体を多量に共重合させる必要があり、その結果、やはり、燃焼時の有毒ガス発生などの本質的欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上述した耐久性、燃焼時の毒性などの本質的欠点がなく、カードかけ等の加工に耐える実用性能を備えた高度難燃性繊維を工業的に製造する手段を提供することである。

## 特開平2-84532(2)

(課題を解決するための手段)

上述した本発明の目的は、アクリル系繊維に架橋結合を導入して残存ニトリル基量を $1.5 \sim 7 \text{ mmol/g}$ の範囲内に調整した後、加水分解反応により $1.0 \sim 4.5 \text{ mmol/g}$ のカルボキシル基と残部にアミド基を導入し、次いで多価金属イオン架橋を形成させる手段により、また、アクリル系繊維をポンプ循環系を備えた容器内に充填し、上記架橋結合の導入、加水分解反応、及び多価金属イオン架橋の形成を逐次行なう手段により、工業的有利に達成される。

出発アクリル系繊維は、アクリロニトリル（以下、ANという）を40重量%以上、好ましくは50%以上含有するAN系重合体より形成された繊維であり、短繊維、トウ、不織布等いずれの形態のものでもよく、また、製造工程中途品、廃繊維などでも構わない。

AN系重合体は、AN単独重合体、ANと他のモノマーとの共重合体のいずれでも良く、他のモノマーとしては、ハロゲン化ビニル及びハ

ロゲン化ビニリデン：（メタ）アクリル酸のエステル：メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー及びその塩：（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有モノマー及びその塩：アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーが挙げられる。

アクリル系繊維に架橋結合を導入する方法に限定はなく、残存ニトリル基量を $1.5 \sim 7 \text{ mmol/g}$ の範囲内に調整し得る手段である限り採用できるが、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン等を使用し、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ で、1～5時間処理する手段が、工業的に好ましい。なお、残存ニトリル基量が上記下限に満たない場合には、所望の高度難燃性繊維を製造することができず、また上限を越えると最終的に実用上満足し得る物性の繊維が得られない。

また、加水分解反応によりニトリル基を実質的に消失させ、 $1.0 \sim 4.5 \text{ mmol/g}$ 、好ましくは $1.5 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$ のカルボキシル基と残部にアミド基を導入する方法としては、アル

カリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或は硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸の水溶液を含ま、又は該水溶液中に原料繊維を浸漬した状態で加熱処理する手段が挙げられる。

なお、カルボキシル基が上記下限に満たない場合には、最終的に高度の難燃性繊維を提供することができず、また上限を越えると、実用上満足し得る物性のものが得られない。

イオン架橋法としては、Zn、Cu、Ca、Fe等の多価金属、中でもZnの塩の $1 \sim 20$ 重量%水溶液で $10 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で処理することが望ましい。なお、イオン架橋による多価金属の導入量としては、本発明の目的達成上 $0.5 \sim 8.5 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲内が望ましい。

このようにして、引張強度が $1 \text{ g/d}$ 以上、好ましくは $1.5 \text{ g/d}$ 以上、水膨潤度が100%以下、好ましくは80%以下、限界酸素指数（LOI）が30以上、好ましくは32以上の難燃性繊維を工業的に製造することができる。

なお、アクリル系繊維を、ポンプ循環系を備えた容器内に充填し、上記架橋結合の導入、加水分解反応、及び多価金属イオン架橋の形成の各反応を逐次行なう手段が、装置上、安全性、均一反応性等の諸点から望ましい。かかる装置（ポンプ循環系を備えた容器）の代表例としては、オーバマイヤー染色機が挙げられる。

また、実用上問題のない繊維物性を維持し、かつ水膨潤度も可及的に抑えながら所定量のカルボキシル基、多価金属イオン架橋を導入し、高度の難燃性を備えた繊維を提供するためには、特に下記特性を備えた出発アクリル系繊維を採用することが望ましい。

即ち、繊維を形成するAN系重合体分子が十分に配向しておりコンゴレッド（以下CRという）二色性比が0.4以上、更に好ましくは0.5以上のアクリル系繊維を採択することが望ましい。なお、CR二色性比は、高分子科学23(252)193(1966)記載の方法に従って求めた。

なお、かかるアクリル系繊維の製造手段に限定はなく、上記CR二色性比が満たされる限り、適宜公知の手段を用いることができるが、中でも全延伸倍率を6倍以上、好ましくは8倍以上とし、かつ工程収縮率を80%以下、好ましくは20%以下とする手段の採用により工業的有利に所望のアクリル系繊維を作製することができる。

更に、出発アクリル系繊維として、延伸後熱処理前の繊維（AN系重合体の紡糸原液を、常法に従って紡糸し、延伸配向され、乾燥緻密化、湿熱緩和処理等の熱処理の施されていない繊維、中でも湿式又は乾／湿式紡糸、延伸後の水膨潤ゲル状繊維：内部水分率80～150%）を使用することにより、反応液中への繊維の分散性、繊維中への反応液の浸透性などが改善され、以て架橋結合の導入や加水分解反応が均一かつ速やかに行なわれるので望ましい。

（発明の効果）

本発明の出現により、難燃性能の耐久性、燃

### 特開平2-84532(3)

焼時の燃性などの問題がなく、実用上問題のない繊維物性を維持し、かつ水膨潤度も一定水準以下に抑えられており、しかも高度の難燃性を備えた繊維を、工業的有利に製造する手段を提供し得たことが、本発明の特微的利点である。

このようにして得られた難燃性繊維は、任意の使用形態で、高度の難燃性が求められる用途分野において広く用いられる。

（実施例）

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

なお、残存ニトリル基量（mmol/g）、カルボキシル基量（mmol/g）、多価金属導入量（meq/g）、水膨潤度（%）及びLOIは、以下の方法により求めた。

(1) 残存ニトリル基量（mmol/g）

ANアクリル酸メチル（MA）の比が、100/0、80/20、50/50、20/70、10/90のポリマーのIRスペクトルから、

ニトリル基の吸収ピークにおける吸光度を算出して換算線を作り、これに基づき、供試繊維のIRスペクトルから架橋結合導入後に残存しているニトリル基量を算出した。

(2) カルボキシル基量（mmol/g）

十分乾燥した供試繊維約1gを精秤し（Xg）、これに200mlの水を加えた後、50℃に加熱しながら1N塩酸水溶液を添加してpH2にし、次いで0.1N苛性ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費された苛性ソーダ水溶液消費量（Ycc）を求めた。以上の測定結果から、次式によって算出した。

$$(\text{カルボキシル基量}) = \frac{0.1Y}{X}$$

尚、多価カチオンが含まれる場合は、常法によりこれらのカチオンの量を求め、上式を補正する必要がある。

(3) 多価金属導入量（meq/g）

元素分析により求めた。

(4) 水膨潤度（%）

供試繊維約0.4gを25℃の純水300ml中に80分間浸漬した後、遠心脱水（800G×3分、但しGは重力加速度）して調整した試料の重量を測定（W1g）し、次に該試料を80℃の真空乾燥機中で恒量になるまで乾燥した繊維の重量を測定（W2g）し、次式によって算出した。

$$(\text{水膨潤度}) = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

(5) LOI

JIS K7201の最低酸素指数の測定法に従って行なった。

実施例1

AN90%及びMA10%からなるAN系重合体（30℃シメチルホルムアミド中での固相粘度（η）：1.2）10部を4.8%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、常法に従って紡糸、延伸（全延伸倍率：10倍）した後、乾燥／湿球＝120℃／60℃の雰囲気

## 特開平2-84532(4)

下で乾燥（工程収縮率14%）して単繊維強度1.5dの原料繊維1（CR二色性比0.58）を得た。

1gの原料繊維1を、オーバマイヤー染色機（彦坂製作所製）に充填し、ヒドラジンヒドレート800g/lの水溶液に浸漬（浴比1:30、循環流量5l/分）して100℃×8時間処理した。残存ニトリル基量は3.5mmol/gであった。

次に、10N硫酸水溶液を用い、同装置内で80℃×8時間浸漬処理（浴比1:10、循環流量5l/分）した。この繊維には実質的にニトリル基は存在しておらず、2.8mmol/gのカルボキシル基が導入されていた。

次いで、5%塩化亜鉛水溶液を用い、同装置内で20℃×80分間処理し、（浴比1:10、循環流量5l/分）繊維Ⅱを作製した。

繊維Ⅱの引張強度は1.9g/d、水膨潤度は50%、Zn導入量は2.1meq/g、LOIは34であった。

## 実施例3

MAに代えて酢酸ビニルを使用する外は実施例1と同様にして原料繊維3（CR二色性比0.56）を得た。

これを、10N硫酸水溶液に代えて5%苛性ソーダ水溶液を用いて95℃×30分間処理する外は実施例1と同様に処理（残存ニトリル基量3.5mmol/g）して繊維Ⅲを作製した。

繊維Ⅲの引張強度は1.7g/d、水膨潤度は60%、Cu導入量は2.3meq/g、LOIは33であった。

なお、ヒドラジンヒドレート100g/lの水溶液を用い、残存ニトリル基量を8.0mmol/gにする外は繊維Ⅱと同様にして、比較繊維Ⅲを作製した。繊維Ⅲは非常に脆く、引張強度は0.7g/dであった。

また、ヒドラジンヒドレート600g/lの水溶液を用い、残存ニトリル基量を0.6mmol/gにする外は繊維Ⅱと同様にして、比較繊維Ⅳを作製した。繊維Ⅳは1.8g/dの引張強度を有していたが、LOIは25と不十分であった。

## 実施例2

MAに代えて塩化ビニリデンを使用する外は実施例1と同様にして原料繊維2（CR二色性比0.55）を得、これを実施例1と同様に処理（残存ニトリル基量3.4mmol/g）して繊維Ⅰを作製した。

繊維Ⅰのカルボキシル基量は2.8mmol/g、引張強度は1.8g/d、水膨潤度30%、Zn導入量は1.9meq/g、LOIは37であった。

